

BEST AVAILABLE COPY

PREPARATION OF OXIDIZING CATALYST

Publication number: JP61283352

Publication date: 1986-12-13

Inventor: ISHII KAZUHIRO; UNO TETSUYA; KATO MASAOKI;
KOBAYASHI MASAO

Applicant: MITSUBISHI RAYON CO

Classification:

- international: B01J27/19; B01J27/28; C07C51/25; B01J27/14;
B01J27/28; C07C51/16; (IPC1-7): B01J27/19;
C07C51/235; C07C57/055

- european: B01J27/19; B01J27/28P; C07C51/25B

Application number: JP19850122061 19850605

Priority number(s): JP19850122061 19850605

Also published as:



EP0204333 (A)

US4707460 (A)

EP0204333 (B)

Report a data error he

Abstract of JP61283352

PURPOSE: To obtain a catalyst having high activity and high stability, in a method for preparing a phosphorus/molybdenum/alkali type oxidizing catalyst, by mixing an inactivated catalyst and a stock material containing a desired component in water and subsequently adjusting an ammonium radical and nitrate radical to a specific range. **CONSTITUTION:** As the stock compound used in the preparation of a catalyst, nitrate of each element, ammonium salt thereof, halide thereof and phosphomolybdenic acid and a salt thereof can be used in combination. In this case, the ammonium radical and nitrate radical contained in the stock material are adjusted so as to be respectively 7-15mol and 0.1-4mol to 12 atoms of molybdenum immediately after the mixing of all constitutional components. When both radicals are out of a prescribed range, aqueous ammonia and/or ammonium nitrate are appropriately added.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Family list**8 family members for:****JP61283352**

Derived from 5 applications.

[Back to JP61283352](#)

- 1 Method for regenerating phosphorus-molybdenum-alkali containing oxidation catalyst**
Publication Info: **DE3668794D D1** - 1990-03-15
- 2 Method for regenerating an oxidation catalyst.**
Publication Info: **EP0204333 A1** - 1986-12-10
EP0204333 B1 - 1990-02-07
- 3 PREPARATION OF OXIDIZING CATALYST**
Publication Info: **JP1800491C C** - 1993-11-12
JP3026101B B - 1991-04-09
JP61283352 A - 1986-12-13
- 4 PREPARATION METHOD OF OXIDATION CATALYST**
Publication Info: **KR8902860B B1** - 1989-08-05
- 5 Method for regenerating phosphorus-molybdenum-alkali containing oxidation catalyst**
Publication Info: **US4707460 A** - 1987-11-17

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 昭61-283352

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月13日

B 01 J 27/19
C 07 C 51/235
57/055

7059-4G
8318-4H
6670-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 酸化触媒の製造法

⑮ 特 願 昭60-122061

⑯ 出 願 昭60(1985)6月5日

⑰ 発 明 者	石 井	一 裕	大竹市御幸町20-1	三菱レイヨン株式会社内
⑰ 発 明 者	宇 野	哲 也	大竹市御幸町20-1	三菱レイヨン株式会社内
⑰ 発 明 者	加 藤	正 明	大竹市御幸町20-1	三菱レイヨン株式会社内
⑰ 発 明 者	小 林	雅 夫	大竹市御幸町20-1	三菱レイヨン株式会社内
⑰ 出 願 人	三菱レイヨン株式会社			東京都中央区京橋2丁目3番19号
⑰ 代 理 人	弁理士 吉沢 敏夫			

明 細 書

1. 発明の名称

酸化触媒の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) リン、モリブデン、アルカリ金属を含む触媒を製造する際に、触媒原料を水に溶解又は懸濁させ、アンモニウム根、硝酸根を全構成成分の混合塩において、モリブデン12原子に対し各々7～15モル、0.1～4.0モル含有するように調製することを特徴とする酸化触媒の調製法。
- (2) 特許請求の範囲第1項の方法において触媒原料の1種又は2種以上が酸化物である酸化触媒の調製法。
- (3) 特許請求の範囲第1項の方法において触媒原料が使用済触媒である酸化触媒の調製法。
- (4) 特許請求の範囲第1項の方法において触媒原料が使用済触媒と構成元素の1種又は2種以上の塩又は/及び酸化物の混合物である酸化触媒の調製法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業の利用分野〕

本発明は、不飽和アルデヒドを接触気相酸化により不飽和カルボン酸を製造する際に使用する触媒の製造法に関する。

さらに詳しくは、不飽和アルデヒドを接触気相酸化により不飽和カルボン酸を製造する際に使用する触媒がその成分として少くともリン、モリブデン、アルカリ金属を含み、触媒を製造する際に触媒原料を水に溶解又は/及び懸濁させ、アンモニウム根及び硝酸根を全構成成分の混合塩においてモリブデン12原子に対し、各々7～15モル及び0.1～4.0モル含有するように調製することを特徴とする酸化触媒の調製法に関する。

〔従来の技術と問題点〕

不飽和アルデヒドを接触気相酸化により不飽和カルボン酸を製造する際に、リン、モリブデン又はこれらのアルカリ金属塩を主成分とした触媒の提案は数多くされている。例えば本発明

特開昭61-283352(2)

若らが特公昭58-29289号、特公昭58-39138号等で提案している如く極めて優秀な成績を示すものであるが、一般に上述の成分を含む触媒を調製する際には出発原料を選定することが重要であり、例えばモリブデンであればパラモリブデン酸アンモニウム、リンであればオルトリン酸を使用するのが一般的である。ここでパラモリブデン酸アンモニウムに代え、三酸化モリブデンを使用する方法も特開昭57-171444号の実施例に記載されているが、モリブドバナドリノンの調製に極めて長時間を要することや、活性の発現が不安定であるなど工業的に不利益である。

一方触媒は、使用中に活性を失うことが多く、その原因については種々考えられるが、現象としては、反応途中での異常反応による突然の失活、長期連続運転中での触媒構造の変化による緩慢な失活などがある。また使用前に行う触媒の熱処理温度が高すぎても失活することがある。このような失活触媒から有効成分を化学的な方

法で分離精製して再利用することが提案されているが工業的には不経済である。一方失活触媒をそのままアンモニア等を付加することで再生することが試みられているがその再生率は未だ充分とは言えない。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らはリンモリブデンアルカリ系酸化触媒の製造法について鋭意検討した結果、水中に触媒原料又は失活触媒又はそれらの混合物を溶解又は／及び懸濁させ、モリブデン12原子に対しアンモニウム根及び硝酸根を全構成成分の混合陰イオンにおいて各々7～15モル、0.1～4.0モルさらに好ましくは各々8～12モル、0.4～2.0モル含有するように調製し処理することにより高活性で安定性の高い触媒が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

〔作用〕

本発明の触媒製造法によるとモリブデンの出発原料として、パラモリブデン酸アンモニウムが使用出来るのは勿論のこと、三酸化モリブデ

ン或は失活触媒中のモリブデンと他の金属との複合酸化物を用いても極めて容易に短時間で触媒調製が可能となる。

ここで使用する試薬のアンモニウム根及び硝酸根の効用については明らかではないが、おそらくアンモニウム根は、酸化物の溶解と溶液のpH調整及び熱処理時の細孔形成に、硝酸根は溶液のpH調整、還元された構成成分の一部の酸化及び熱処理時の細孔形成に寄与しているものと考えられる。

また、触媒の調製時に存在させるアンモニウム根及び硝酸根の量は重要であり、上述の範囲外では多すぎても少なすぎても触媒活性の発現は十分に得られない。

本発明者らは特公昭58-53572号において使用済触媒の再生において、過酸化水素水もしくはオゾンで処理する方法を提案したが、触媒調製のアンモニウム根及び硝酸根の量を上記範囲に調整することによりこれらは必ずしも必要ではない。

本願発明の触媒調製法は長時間の使用によつて活性の低下した触媒を原料とする場合に好適に利用される。

長期連続運転後に取り出した失活触媒は一部の構成成分の揮散が認められることがあり、特にモリブデンにおいてこの傾向が顕著である。このような失活触媒を原料として使用する際に揮散した成分を添加して元の触媒の原子比に調整することで元の活性をもつ触媒に再生することが期待されるが単に原子比を調整したり、アンモニア水で処理したのみでは元の活性に戻らない。又他の理由により失活した触媒で分析化学的にその原子比が元の触媒と一致する時でも使用中に粉化するなどロスが出ることが普通である。こうした場合以外にも若干の原子比の修正を行う時、構成成分を1種又は2種以上追加する時にも、本願発明の方法によれば失活触媒と所望成分の原料を水中にて混合後アンモニウム根と硝酸根を上述の範囲に調整することにより期待される性能をもつ触媒が得られる。

特開昭61-283352(3)

本発明の方法で調製する触媒の原子比はモリブデンを12とした時リンは0.5~6、アルカリ金属は合計で0.2~6となる様にすることが好ましく、他の金属成分を加える場合はそれら任意成分金属の合計量で0.01~12の範囲が好ましい。

任意成分として加え得る金属としてはAs, Cd, In, Sn, Tl, Ca, V, U, Ce, W, Ni, Zr, Ba, Fe, Rh, Mn, Re, Ru, Co, Cu, Ag, Si, Cr, Ge, Ti, Nb, Ta, Pb, Zn, Sr, Mg, Ga, Pd などがある。

触媒を調製する方法は特殊な方法に限定する必要はなく、成分の著しい偏在を伴わない限り、従来からよく知られた蒸発乾固法、沈澱法などの方法を用いることができる。

触媒調製に用いられる原料化合物としては各元素の硝酸塩、アンモニウム塩、ハロゲン化合物、リンモリブデン酸およびその塩などを組合せて使用することができ、これら原料中に含まれるアンモニウム根及び硝酸根が本願発明で規定する範囲外となるときは適宜アンモニア水及び/又は硝酸アンモニウム等を添加して前記範囲内に調

整する。

また使用する原料中に含まれるアンモニウム根及び硝酸根が本願発明に規定する範囲内であっても更にアンモニア水及び/又は硝酸アンモニウムを添加することにより、より好ましい範囲にその量を調整して触媒を製造することが更に望ましい。

蒸発乾固等により固化されたものはそのままでは触媒性能を発現せず熱処理が必須であり、300℃~500℃、1~数十時間の条件が適当である。

熱処理された触媒はそのままでも成型あるいは粉末として用いることが出来るが、稀釈剤で稀釈して用いることも可能である。また、触媒を適当な担体上に担持して使用することもできる。これらの稀釈剤としては反応に不活性なものであれば特に限定されることはなく、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、シリコンカーバイト等を用いることができる。

本発明方法で調製した触媒が適用できる不飽

和アルデヒドとしてはアクロレインもしくはメタクロレインが挙げられる。

気相接触酸化を行うに際して不飽和アルデヒドと酸素の割合は広い範囲で変えることができるが、不飽和アルデヒドと酸素がそれぞれ1~20%、不活性ガスが60~98%の範囲にあることが好ましい。特に本願の触媒は不飽和アルデヒドの濃度を3%以上としてメタクリル酸の高生量性を達するのに適している。

通常反応物は、酸素、水蒸気、炭酸ガスなどの不活性ガスで稀釈して反応に供する。特に水蒸気存在は目的物の不飽和カルボン酸の収率の向上に効果がある。

反応圧は常圧でもよいが若干の減圧もしくは加圧下、例えば0.5~2.0気圧(絶対圧)でも行いうる。

反応温度は240℃~400℃の範囲で選ぶことができる。

〔実施例〕

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明の方

法を更に詳しく説明する。以下においては部は重量部を表わし、不飽和カルボン酸選択率は反応した不飽和アルデヒドのモル数に対する不飽和カルボン酸のモル数の割合(パーセント)を表わす。

また実施例、比較例での触媒の評価は特記した場合を除き次の条件で行なつた。即ち所定量の触媒を反応器に充填し、メタクロレイン5%、酸素10%、水蒸気30%、窒素55%(いずれも容積%)の混合ガスを所定の温度にて、空間速度2000^l/Hrで通過させた。

実施例1

三酸化モリブデン172.9部を水400部に懸濁させ、28%アンモニア水を60部及び硝酸アンモニウムを8部加えた。これに85%オルトリン酸11.5部、60%オルトヒ酸7.05部、5酸化バナジウム4.55部、硝酸セシウム9.75部を順次加えた。この時のアンモニウム根及び硝酸根はMo12原子に対し各々10.9モル及び1.5モルであつた。このメラリーを攪拌

下に蒸発乾燥した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥後、微粉砕し圧縮成型した後空気流通下に400℃で5時間焼成した。この触媒の金属元素の原子比は $P_1Mo_{1.2}Cr_{0.5}As_{0.3}V_{0.5}$ である。

この触媒の反応成績を表1に示すが実施例3に示す従来のパラモリブデン酸アンモニウムを使用した方法による高活性触媒と同等の性能を示すことがわかる。なおこの時のメタクリル酸の空時収率（触媒1g当り、1時間当りのメタクリル酸生成量）は2.46ml/g・hrであり非常に高いものであった。

実施例2

実施例1の触媒をメタクロレイン濃度4%に減少した原料ガスを用いて同条件で反応した結果は表-1に示す如くメタクロレイン反応率が67.6%となりメタクロレイン濃度5%の時に比し5.3ポイント上昇するがメタクリル酸の空時収率は2.12ml/g・hrに低下した。この生産性はかなり高いものであるがメタクロレイン原

実施例1においてアンモニア水を使用しなかったこと以外は実施例1と同様の方法で触媒を調製した。触媒調製時のアンモニウム根は1.0モル、硝酸根は1.5モルであった。この触媒を用いた反応成績を表1に示したが実施例1より相当に性能が劣った。アンモニウム根及び硝酸根の両者が存在していてもその量が適当でないと触媒性能の低下することがわかる。

比較例3

実施例1においてアンモニア水を200部使用したこと以外は実施例1と同様の方法で触媒を調製した。触媒調製時のアンモニウム根は33.9モル、硝酸根は1.5モルであった。この触媒を用いた反応成績を表1に示したが実施例1より性能が劣った。アンモニウム根が多すぎると触媒性能の低下することがわかる。

比較例4

実施例1において硝酸アンモニウムを30部使用したこと以外は実施例1と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根は13.6

料濃度を下げてその反応率を向上させる方法はメタクリル酸の生産性の点からみると必ずしも有利な方法とならない。

実施例3

実施例1において三酸化モリブデンに代えパラモリブデン酸アンモニウム212部を使用し、アンモニア水、硝酸アンモニウムを使用しなかったこと以外は実施例1と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根、硝酸根はそれぞれ10.3モル及び0.5モルである。この触媒の反応成績を表1に示す。

比較例1

実施例1においてアンモニア水、硝酸アンモニウムを使用しなかったこと以外は実施例1と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根は0であり硝酸根はMo12原子に対し0.5モルであった。この触媒の反応成績を表1に示したが、実施例1に比べ大巾に性能が低かった。

比較例2

モル、硝酸根は4.3モルであった。この触媒を用いた反応成績を表1に示したが実施例1より性能が劣った。硝酸根が多すぎると触媒性能が低下することがわかる。

表 1

	反応温度 (℃)	メタクロレイン 反応率(%)	メタクリル酸 選択率(%)	メタクリル酸の空 時収率 ml/g・hr
実施例1	280	62.3	88.4	2.46
2	280	67.6	88.0	2.12
3	280	63.1	87.2	2.45
比較例1	280	25.5	77.9	0.89
2	280	33.5	84.9	1.27
3	280	45.3	87.7	1.77
4	280	38.6	86.6	1.49

実施例4

実施例1で調製した触媒を連続反応中に故意に反応温度を上げ異常反応を起こさせて失活させた。この失活触媒の反応成績を表2に示した。

この失活触媒200部を水500部に溶解分散し、硝酸アンモニウム10部、28%アンモ

特開昭61-283352(5)

ニア水50部を加え攪拌下に蒸発乾固した。触媒調整時のアンモニウム根及び硝酸根はMo12原子に対しそれぞれ9.1モル、1.2モルであつた。得られた固形物を微粉砕し圧縮成型した後空荷通下に400℃で5時間焼成した。(再生触媒)

この再生触媒の反応成績を表2に示したが実施例1で示した触媒と同等の性能を示した。

比較例5

実施例4においてアンモニア水を使用しなかつたこと以外は実施例4と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根及び硝酸根は各々1.2モルであつた。この触媒の反応成績を表2に示した。

比較例6

実施例4において硝酸アンモニウムを使用しなかつたこと以外は実施例4と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根は7.9モルであるが硝酸根は0であつた。この触媒の反応成績を表2に示した。

表 2

	反応温度 (℃)	メタクロレイン 反応率(%)	メタクリル酸 選択率(%)
実施例1 ⁴ (失活触媒)	280	12.3	75.9
“ 2 ⁴ (再生触媒)	280	62.9	88.7
比較例5	280	35.9	85.6
6	280	51.7	85.5
7	280	22.2	88.8
8	280	46.1	87.5
9	280	34.2	86.1

実施例5

実施例1で調製した触媒の熱処理を600℃で3時間行なつた。この触媒の反応成績を表3に示した。(失活触媒)

この失活触媒を実施例4で示した再生方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根は9.1モル、硝酸根は1.2モルであつた。この再生触媒の反応成績を表3に示した。(再生触媒)

比較例7

実施例4において硝酸アンモニウム及びアンモニア水を使用しなかつたこと以外は実施例4と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根及び硝酸根は共に0であつた。この触媒の反応成績を表2に示した。

比較例8

実施例4においてアンモニア水を200部使用したこと以外は実施例4と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根は32.9モル、硝酸根は1.2モルであつた。この触媒の反応成績を表2に示した。

比較例9

実施例4において硝酸アンモニウムを40部使用したこと以外は実施例4と同様の方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根は12.7モル、硝酸根は4.8モルであつた。この触媒の反応成績を表2に示した。

表 3

	反応温度 (℃)	メタクロレイン 反応率(%)	メタクリル酸 選択率(%)
実施例5 ⁵ (失活触媒)	280	11.3	73.6
“ 6 ⁵ (再生触媒)	280	61.3	89.0

実施例6

実施例1で調製した触媒を150日間連続して反応した。150日間経過後の反応成績は反応温度330℃、メタクロレインの反応率49.3%、メタクリル酸選択率82.4%であり初期の反応成績に比べるとかなり活性が低下している。

この触媒を抜き出し実施例4で示した再生方法で触媒を調製した。この時のアンモニウム根は9.4モル、硝酸根は1.2モルであつた。この触媒の反応成績は反応温度280℃、メタクロレイン反応率58.8%、メタクリル酸選択率88.1%であり、活性及び選択率共大巾に向上した。

この触媒の組成分析を行なつたところ最初の触媒組成に比しモリブデンが3.1%増加してい

特開昭61-283352(6)

たが他の成分は分析誤差範囲内であつた。そこで失活触媒にパラモリブデン酸アンモニウムを揮発相当量加え実施例4で示した再生方法で触媒を調製した。この触媒の反応成績は反応温度280℃、*ノタクロレイン*反応率62.6%、*ノタクリル*酸選択率88.2%であり、最初の触媒の成績と殆ど同じ反応成績を示した。

実施例7

パラモリブデン酸アンモニウム106部を水450部に溶解し、これに85%オルトリン酸5.8部、60%オルトヒ酸3.53部、5酸化バナジウム2.28部、硝酸セシウム4.86部を順次加えた。このスラリーに実施例4で示した失活触媒100部及び28%アンモニア水30部、60%硝酸5部を加え攪拌下に蒸発乾固した。この時のアンモニウム根は9.9モル、硝酸根は0.7モルであつた。得られた固型物を微粉砕し圧縮成型した後空気流通下に400℃で5時間焼成した。この触媒の反応成績は反応温度280℃、*ノタクロレイン*反応率63.3%、*ノタクリル*

酸選択率87.4%であつた。

実施例8~10

実施例2に準じて表4の組成の触媒を調製し(高活性触媒)、連続反応中に故意に反応温度を上げ異常反応を起こさせて失活させた。(失活触媒)この失活触媒を実施例4と同様の方法で触媒の再生を行なつた。(再生触媒)これらの触媒の反応成績を表4に示す。

上記の各実施例における高活性触媒及び再生触媒調製時のMo12原子当りのアンモニウム根及び硝酸根の量は下記の通りであつた。

		アンモニウム根	硝酸根
実施例8	高活性触媒	10.3モル	3.6モル
	再生	9.7	1.3
実施例9	高活性	10.3	2.6
	再生	10.4	1.4
実施例10	高活性	10.3	0.8
	再生	9.0	1.2

表 4

触 媒 組 成 比

実施例	触 媒 組 成 比	反応温度 (℃)	ノタクロレイン 反応率 (%)	ノタクリル 酸生成率 (%)	
8	P ₁₂ Mo ₁₂ K ₁ Cu _{0.3} Mg ₁ Sh _{0.5}	高活性触媒	290	60.4	85.2
		失 活	330	45.5	81.9
		再 生	290	59.8	86.4
9	P ₁₂ Mo ₁₂ Rh ₁ Cs ₁ VO ₃ Cr _{0.5} Fe _{0.3}	高活性	290	56.7	87.4
		失 活	330	31.3	85.5
		再 生	290	57.9	87.6
10	P ₁₂ Mo ₁₂ K _{0.5} Ge _{0.5} Sb _{0.5} Rh _{0.5}	高活性	280	55.2	88.6
		失 活	330	40.9	80.2
		再 生	280	56.1	86.8

特許出願人 三菱レイヨン株式会社
代理人 弁理士 宮 沢 敏 夫



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.